

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : **10-149832**

(43)Date of publication of application : **02.06.1998**

(51)Int.Cl.

H01M 4/58

H01M 4/02

H01M 10/40

(21)Application number : **08-326125**

(71)Applicant : **SONY CORP**

(22)Date of filing : **20.11.1996**

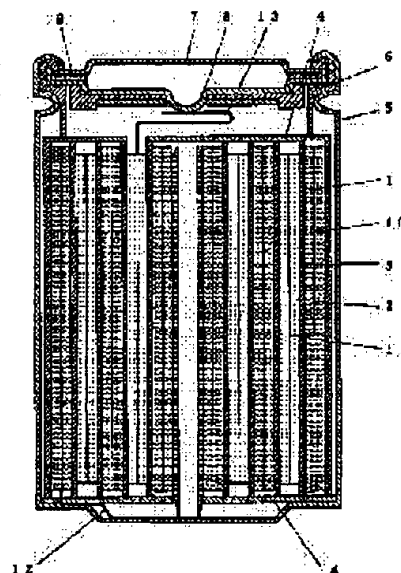
(72)Inventor : **SATO KAZUYA
KIMURA SHIGEO
WATANABE FUJIIKO
ISHIZAKI HARUAKI
KIKUCHI TAKEHARU
OBATA SHIGEHARU**

(54) NONAQUEOUS ELECTROLYTE SECONDARY BATTERY

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To concurrently realize a low self-discharge rate and a high recovery factor in a nonaqueous electrolyte secondary battery provided with a positive electrode coated with a positive electrode mix containing a positive electrode active material on a positive electrode current collector, a negative electrode coated with a negative electrode mix containing a negative electrode active material on a negative electrode current collector, and a nonaqueous electrolyte, particularly a lithium ion nonaqueous electrolyte secondary battery.

SOLUTION: This nonaqueous electrolyte secondary battery is provided with a positive electrode 2 coated with a positive electrode mix containing a positive electrode active material on a positive electrode current collector 11, a negative electrode 1 coated with a negative electrode mix containing a negative electrode active material on a negative electrode current collector 10, and a nonaqueous electrolyte. Grains having the specific surface area of 0.20-0.32m²/g and the moisture value of 150ppm or below are used for the positive electrode active material.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2000 Japan Patent Office

*** NOTICES ***

Japan Patent Office is not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

CLAIMS

[Claim]

[Claim 1] the positive electrode containing a positive active material -- the positive electrode which comes to apply a mixture to collection **** of positive electrodes, and the negative electrode containing a negative-electrode active material -- the nonaqueous electrolyte rechargeable battery characterized by using the grain which has the specific surface area of 0.20-0.32m²/g, and has the moisture value of 150 ppm or less as a positive active material in the nonaqueous electrolyte rechargeable battery equipped with the negative electrode which comes to apply a mixture to collection **** of negative electrodes, and nonaqueous electrolyte

[Claim 2] The nonaqueous electrolyte rechargeable battery of the claim 1 publication whose positive active material is a lithium transition-metals oxide.

[Claim 3] The claim 1 whose lithium transition-metals oxide is LiCoO₂, and a nonaqueous electrolyte rechargeable battery given in two.

[Claim 4] A nonaqueous electrolyte rechargeable battery given in either of the claims 1-3 which are the carbon materials to which a negative-electrode active material can dope and ** dope a lithium ion.

[Translation done.]

* NOTICES *

Japan Patent Office is not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed description]

[0001]

[The technical field to which invention belongs] this invention relates to a nonaqueous electrolyte rechargeable battery, the positive electrode which contains a positive active material in detail -- the positive electrode which comes to apply a mixture to collection **** of positive electrodes, and the negative electrode containing a negative-electrode active material -- it is the nonaqueous electrolyte rechargeable battery equipped with the negative electrode which comes to apply a mixture to collection **** of negative electrodes, and nonaqueous electrolyte, and is related with the nonaqueous electrolyte rechargeable battery which has a low rate of self-discharge, and a high recovery factor

[0002]

[Prior art] In recent years, highly-efficient-izing of electronic equipment, a miniaturization, and portable-ization progress by progress of electronic technique, the carbon material in which a dope and a ** dope of a lithium ion are possible is made into a negative-electrode active material as a rechargeable battery cell of the high-energy density used for these portable electronic equipment, and the lithium ion nonaqueous electrolyte rechargeable battery which uses a lithium transition-metals oxide as a positive active material is known.

[0003] As one of the general configurations of such a lithium ion nonaqueous electrolyte rechargeable battery, the cell equipped with the swirl type electrode field is known, and this swirl type cell is manufactured as follows.

[0004] first, the pulverization of the lithium transition-metals oxide is carried out, it is uniformly mixed with the carbon black and the poly-fluoro vinylidene resin binder which are electric conduction material, and the mixture is uniformly distributed to N-methyl pyrrolidone -- making -- a positive electrode -- a mixture -- a slurry is prepared this positive electrode -- a mixture -- a positive electrode is produced by applying a slurry on the aluminum foil which is collection **** of positive electrodes, and drying

[0005] next, the carbon material in which a dope and a ** dope of a lithium ion are possible -- the pulverization -- carrying out -- it -- a poly-fluoro vinylidene resin binder -- uniform -- mixing -- a negative electrode -- it considers as a mixture and it is uniformly distributed to N-methyl pyrrolidone -- making -- a negative electrode -- a mixture -- a slurry is prepared this negative electrode -- a mixture -- a negative electrode is produced by applying a slurry on the copper foil which is collection **** of negative electrodes, and drying

[0006] Next, the time of the positive electrode and negative electrode which do in this way and were obtained is rolled and carried out through a separator, and the swirl type laminating electrode field is produced. The acquired electrode field is held in a cell can, the nonaqueous electrolyte which made the non-water mixed solvent with the diethyl carbonate which is the propylene carbonate and hypoviscosity solvent which are a high dielectric constant solvent melt electrolytes, such as LiPF₆, into the cell can is poured in, a cell is assembled after that according to a conventional method, and, finally a cell lid is fixed to a cell can in total through a gasket. Thereby, a swirl type nonaqueous electrolyte rechargeable battery is obtained.

[0007] By the way, as an example of representation of the lithium transition-metals oxide used as a positive active material, a lithium carbonate and cobalt carbonate are mixed so that it may become the proportion of 1.0 mols of 0.5 mol pairs, it can calcinate in air at about 900 degrees C for about 5 hours, LiCoO₂ can be obtained, and the trituration object which ground this on the basis of particle size distribution using commercial trituration equipment can be mentioned.

[0008]

[Object of the Invention] However, when it ground on the basis of particle size distribution, in order to grind too much, the flour increased, the specific surface area of the trituration object of a lithium transition-metals oxide increased too much, the surface activity of a trituration object increased, and there was a problem that the amount (moisture value) of water adsorption became high. When a nonaqueous electrolyte rechargeable battery was produced using such a trituration object, there was a problem that it will separate from the domain of a request of the rate of self-discharge, recovery factors, or those both in spite of being strongly asked for making the rate of self-discharge of a cell into 10.0% or less, and making a recovery factor into 90.0% or more simultaneously as a standard with a practical rechargeable battery.

[0009] the positive electrode which this invention tends to solve the technical problem of the above Prior art, and contains a positive active material -- the positive electrode which comes to apply a mixture to collection **** of positive electrodes, and the negative electrode containing a negative-electrode active material -- it aims at enabling it to realize simultaneously the nonaqueous electrolyte rechargeable battery equipped with the negative electrode which comes to apply a mixture to

collection **** of negative electrodes, and nonaqueous electrolyte, and the rate especially low to a lithium ion nonaqueous electrolyte rechargeable battery of self-discharge and a high recovery factor

[0010]

[The means for solving a technical problem] By using the grain which has the specific surface area and the moisture value of a specific domain as a positive active material, this invention person finds out that the above-mentioned purpose can be attained, and came to complete this invention.

[0011] namely, the positive electrode where this invention contains a positive active material -- the positive electrode which comes to apply a mixture to collection **** of positive electrodes, and the negative electrode containing a negative-electrode active material -- in the nonaqueous electrolyte rechargeable battery equipped with the negative electrode which comes to apply a mixture to collection **** of negative electrodes, and nonaqueous electrolyte, the nonaqueous electrolyte rechargeable battery characterized by using the grain which has the specific surface area of 0.20-0.32m²/g, and has the moisture value of 150 ppm or less as a positive active material is offered

[0012]

[Gestalt of implementation of invention] Hereafter, this invention is explained in detail.

[0013] Nonaqueous electrolyte rechargeable battery **** of this invention uses the grain which has the specific surface area of 0.20-0.32m²/g, and the moisture value of 150 ppm or less as a positive active material. The rate of self-discharge of a cell is not increased and it can avoid reducing a recovery factor moreover by this. In addition, if specific surface area separates from this domain and increases, the surface activity of a positive active material will become large too much, a water adsorption reaction will increase, and the rate of self-discharge of a cell will rise, and a recovery factor will fall.

[0014] As a nonaqueous electrolyte rechargeable battery of this invention which uses such a positive active material, the lithium ion nonaqueous electrolyte rechargeable battery which uses a lithium ion as an ionic conduction kind can be mentioned preferably. The carbon material which uses a lithium transition-metals oxide as a positive active material, and uses an aluminum foil with a thickness of about 5-40 micrometers as collection **** of positive electrodes, and can dope and ** dope a lithium ion as a negative-electrode active material as this lithium ion nonaqueous electrolyte rechargeable battery can be used, and the thing which uses copper foil with a thickness of about 5-40 micrometers as collection **** of negative electrodes can be mentioned.

[0015] As a lithium inclusion multiple oxide, what is used as a positive active material of a lithium ion rechargeable battery can be used conventionally here, and it is especially a formula (1).

[0016]

[-izing 1] LixMO₂ (1)

(-- among a formula, Co, nickel, and Mn are kinds at least preferably, and M is transition metals and a number in which x satisfies $0.05 \leq x \leq 1.10$. The compound expressed with) can be used preferably. The value of x in a formula changes with charge-and-discharge status within the limits of $0.05 \leq x \leq 1.10$. Especially, the case where M is Co is desirable.

[0017] Such a lithium multiple oxide can manufacture a lithium and each salt of transition metals, for example, a carbonate, a nitrate, a sulfate, an oxide, a hydroxide, a halogenide, etc. as a raw material. For example, according to desired composition, a lithium salt raw material and the charge of a transition-metals salt field are ****ed, respectively, and after fully mixing, it can manufacture by carrying out heating baking by the 600 degrees C - 1000 degrees C temperature requirement under the oxygen presence ambient atmosphere. In this case, especially the mixed technique of each component is not limited, may mix powdered salts in the dry-type status as it is, or may melt powdered salts in water and may mix them in the state of the aqueous solution.

[0018] Moreover, it can carry out by setting up trituration conditions suitably as the technique of adjusting to the predetermined numerical domain of the above-mentioned [the specific surface area and the moisture value of a positive active material which were acquired as a result of baking], using the trituration equipment which showed drawing 2 , for example. Below an operation of the trituration equipment of drawing 2 is explained, and by changing trituration conditions explains that the specific surface area and the moisture value of a positive active material can be adjusted.

[0019] First, a positive active material is sent to the interior of a trituration rotor (F) by the screw feeder (A), and is ground by impact shearing operation between the grinding disks (B) and liners (C) which carry out high-speed rotation. The ground positive active material receives a classification operation with the centripetal force of the draft attracted with the centrifugal force of the separator (E) which carries out high-speed rotation by the guide ring (D), a flour passes a separator (E), and is conveyed out of equipment, and a uptake is carried out with a pulse air dust catcher (not shown). On the other hand, the coarse powder separated with the separator returns from the inside of a guide ring (D) to the interior of a trituration rotor (F), and is ground again.

[0020] The relation between the specific surface area of the trituration conditions (for example, a trituration rotational frequency / classification rotational frequency / active material amount of supply / wind speed) and trituration object in the trituration equipment of such a configuration and a moisture value is as follows.

[0021] (Trituration rotational frequency) If a trituration rotational frequency is raised, it will become an overgrinding and specific surface area and a moisture value will increase. Although it becomes coarse grinding, and specific surface area will decrease and a moisture value will also become low if a trituration rotational frequency is dropped, particle size becomes large and it becomes bad as a VCF.

[0022] (Classification rotational frequency) If a classification rotational frequency is raised, the residence time in trituration

equipment of the grain of coarse grinding will become long, it will become an overgrinding as a result, and specific surface area and a moisture value will increase. Although specific surface area decreases and a moisture value also becomes low since the grain of coarse grinding can be passed if a classification rotational frequency is dropped, particle size becomes large and it becomes bad as a VCF.

[0023] (Active material amount of supply) Although the amount of supply becomes superfluous to a trituration throughput, it becomes that it is hard to be ground, and it becomes coarse grinding, and specific surface area will decrease and a moisture value will also become low if the active material amount of supply is made to increase, particle size becomes large and it becomes bad as a VCF. If the active material amount of supply is decreased, additional coverage will arise in a trituration throughput, it will become an overgrinding as a result, and specific surface area and a moisture value will increase.

[0024] (Wind speed) If a wind speed is raised, although the residence time in the trituration equipment of an active material becomes short, and it becomes coarse grinding, and specific surface area will decrease and a moisture value will also become low, particle size becomes large and it becomes bad as a VCF. If a wind speed is dropped, the residence time in the trituration equipment of an active material will become long, it will become an overgrinding, and specific surface area and a moisture value will increase.

[0025] As mentioned above, it is enabled to adjust the specific surface area and the moisture value of an active material by adjusting trituration conditions, as explained.

[0026] A positive active material which explained the positive electrode of the nonaqueous electrolyte rechargeable battery of this invention above Carry out the pulverization of (for example, the lithium transition-metals oxide), and it is uniformly mixed with electric conduction material and a fluorines (for example, carbon black etc.) system binder (for example, poly-fluoro vinylidene resin). the mixture is uniformly distributed to N-methyl pyrrolidone -- making -- a positive electrode -- a mixture -- a slurry -- preparing -- this positive electrode -- a mixture -- it is producible by applying a slurry on collection ****s (for example, aluminum foil etc.) of positive electrodes, and drying

[0027] The low crystallinity carbon material calcinated and obtained at the comparatively low temperature of 2000 degrees C or less on the other hand as a carbon material (negative-electrode active material) which can dope and ** dope a lithium ion, the high crystallinity carbon material which processed the raw material which is easy to crystallize at the elevated temperature of about 3000 degrees C can be used preferably. For example, pyrolytic carbons, corks, artificial graphites (pitch coke, a needle coke, petroleum coke, etc.), natural graphites, glassy carbons, the organic high-molecular-compound baking field (what calcinated and carried out the carbonization of the furan resin etc. at suitable temperature), a carbon fiber, active carbon, etc. can be used. the low crystallinity carbon material to which the spacing of a field (002) does not have an exoergic peak in 700 degrees C or more especially with the 3.70A or more differential thermal analysis [** / it / true density] in less than 1.70g [cc] /and an air draft, and a negative electrode -- a mixture -- the high true specific gravity of restoration nature can use preferably a 2.10g [cc] or more high crystallinity carbon material

[0028] A negative-electrode active material which explained the negative electrode of the nonaqueous electrolyte rechargeable battery of this invention above The pulverization of (for example, the carbon material in which a dope and a ** dope of a lithium ion are possible) is carried out. It is uniformly mixed with electric conduction material and a fluorines (for example, carbon black etc.) system binder (for example, poly-fluoro vinylidene resin). the mixture is uniformly distributed to N-methyl pyrrolidone -- making -- a negative electrode -- a mixture -- a slurry -- preparing -- this negative electrode -- a mixture -- it is producible by applying a slurry on collection ****s (for example, copper foil etc.) of negative electrodes, and drying

[0029] The non-aqueous solvent currently used in various nonaqueous electrolyte rechargeable batteries from the former as a non-aqueous solvent of the nonaqueous electrolyte used in the nonaqueous electrolyte rechargeable battery of this invention can be used preferably. For example, in the case of a lithium ion nonaqueous electrolyte rechargeable battery, the propylene carbonate which is a high dielectric constant solvent, an ethylene carbonate, a carbonic acid butylene, gamma-butyrolactone, etc. 1 which is a hypoviscosity solvent, 2-dimethoxyethane, 2-methyl tetrahydrofuran, a dimethyl carbonate, methylethyl carbonate, diethyl carbonate, etc. can be used.

[0030] As an electrolyte used in case it is made to melt in the above non-aqueous solvents and nonaqueous electrolyte is prepared, generally, although it changes with duction ion kinds, when a duction ion kind is a lithium ion, LiClO₄, LiAsF₆, LiPF₆, LiBF₄, LiCl, LiBr, CH₃SO₃Li, CF₃SO₃Li, etc. can be used preferably. Even when these are independent, even if they mix two or more kinds, they can be used.

[0031] Suppose that it is the same as that of the conventional lithium ion nonaqueous electrolyte rechargeable battery etc. about other configurations, such as a separator of the nonaqueous electrolyte rechargeable battery of this invention, a cell can, and PTC element.

[0032] It is not limited especially about the cell configuration of the nonaqueous electrolyte rechargeable battery of this invention, but can consider as various configurations, such as a cylindrical configuration, a square shape configuration, a coin type configuration, and a button type configuration, if needed.

[0033]

[Example] Hereafter, an example explains the nonaqueous electrolyte rechargeable battery of this invention concretely.

[0034] It explains concretely, referring to the cross section of the cell shown in the examples 1-4 and the example 1 of a comparison, - 3 drawing 1 .

[0035] (Production of a negative electrode (1)) After carrying out the introduction (oxygen bridge formation) of the functional

group which contains oxygen in a petroleum pitch ten to 20%, the difficulty graphitized-carbon material {(002) spacing = 3.76 Å (based on X-ray diffraction measurement); true-specific-gravity = 1.58 of a field} of the property near a vitrified carbon material was obtained by calcinating at 1000 degrees C among inert gas.

[0036] Next, the obtained carbon material was ground to the powder of 10 micrometers of mean particle diameters. mixing the polyvinylidene-fluoride 10 weight section, adding an N-methyl-2-pyrrolidone to this mixture, considering as a slurry, adding the alkyl acetoacetate aluminum ***** (aluminum chelate M, **** fine-chemicals company make) 0.5 weight section as an aluminate coupling agent further, and mixing uniformly as this powder 89.5 weight section and join arrival material, -- a negative electrode -- a mixture -- the slurry was prepared

[0037] And this slurry was applied to both sides of the copper foil of 10 micrometer ** which is collection **** (10) of negative electrodes, and the band-like negative electrode (1) was produced by performing compression molding with the roll-press machine after xeransis.

[0038] (Production of a positive electrode (2)) First, a lithium carbonate and cobalt carbonate were mixed so that it might become the proportion of 1.0 mols of 0.5 mol pairs, and LiCoO₂ was obtained by calcinating in air at 900 degrees C for 5 hours.

[0039] It supplied to the trituration equipment to which obtained LiCoO₂ was shown in drawing 2 on the trituration conditions (trituration rotational frequency rpm / classification rotational frequency rpm / active material amount-of-supply rpm) shown in Table 1, and ground at the wind speed of 40m/s, and the positive-active-material fine particles which have the specific surface area shown in Table 1 and a moisture value were obtained.

[0040]

[Table 1]

Trituration Classification An active material Moisture value Specific surface area rotational frequency (rpm) Rotational frequency (rpm) The amount of supply (rpm) (ppm) (m²/g) Example 1 1800 900 10.5 142 0.283 2 1500 900 10.5 137 0.283 3 1800 900 20.4 145 0.255 4 2100 700 20.4 Example 1 of 80 0.210 comparison 2700 900 20.4 225 0.312 2 2700 900 10.5 205 0.398 3 1800 1000 20.4 147 0.3331 [0041] With the obtained positive-active-material fine-particles (LiCoO₂) 91 weight section, as electric conduction material Next, the graphite 6 weight section, As join arrival material, mix the polyvinylidene-fluoride 3 weight section, add an N-methyl-2-pyrrolidone to this mixture, and it considers as a slurry. furthermore, the thing which the alkyl acetoacetate aluminum ***** (aluminum chelate M, **** fine-chemicals company make) 0.5 weight section is added, and is uniformly mixed as an aluminate coupling agent -- a positive electrode -- a mixture -- the slurry was prepared

[0042] Next, this slurry was uniformly applied to both sides of the aluminum foil of 20 micrometer ** which is collection **** (11) of positive electrodes, and the band-like positive electrode (2) was obtained by performing compression molding with the roll-press machine after xeransis.

[0043] (Production of a nonaqueous electrolyte rechargeable battery) The swirl formula electrode field of a size which is settled pertinently in the iron cell can (5) which performed nickel plating, and (the outer diameter of 13.8mm and height) of 51.8mm was produced by carrying out the laminating of the band-like negative electrode (1) and positive electrode (2) which were produced as mentioned above, and the separator (3) with which it is thin from the fine porosity polyethylene film which is 25 micrometers to order, and ****ing in large numbers around a center pin.

[0044] Next, contain this swirl formula electrode field with a cell can (5), arrange an electric insulating plate (4) to the swirl formula electrode field vertical both sides, and in order to perform each **** of a positive electrode (2) and a negative electrode (1) It connected with the cell lid (7) through the safe valve gear (8) which drew the positive-electrode lead (13) which consists of aluminum from collection **** (11) of positive electrodes, and was equipped with PTC element (9) as a current interrupting device. Moreover, the negative-electrode lead (12) which consists of nickel was drawn from collection **** (10) of negative electrodes, and it welded to the cell can (5).

[0045] Next, the nonaqueous electrolyte which melted LiPF₆ in the mixed non-aqueous solvent which consists of propylene-carbonate 50 capacity % and diethyl carbonate 50 capacity % by the concentration of one mol/l. was poured in into the cell can (5). And these were fixed by closing a cell lid (7) and a cell can (5) through the gasket (6) which applied asphalt. In this way, the cylindrical nonaqueous electrolyte rechargeable battery with a height of 50mm was produced for a diameter of 13.8mm which is shown in drawing 1.

[0046] (Evaluation of a cell performance) About the cylindrical nonaqueous electrolyte rechargeable battery of the examples 1-4 which carried out in this way and were produced, and the examples 1-3 of a comparison, the rate of self-discharge and the recovery factor were examined, and the result was shown in Table 2.

[0047]

[Table 2]

Moisture value Specific surface area Rate of self-discharge Recovery factor (ppm) (m²/g) (%) (%) Example 1 142 0.283 8.4 93.4 2 137 0.283 9.1 92.0 3 145 0.255 8.8 92.5 4 80 0.210 9.2 Example of 92.8 comparison 1 225 0.312 12.0 89.9 2 205 0.398 13.9 90.7 3 147 0.3331 11.0 90.6 [0048] The nonaqueous electrolyte rechargeable battery of the examples 1-4 which have the specific surface area and the moisture value of 150 ppm or less whose positive active material is 0.20-0.32m²/g from the result of Table 2 is understood that the rate of self-discharge is low and a recovery factor is high compared with the nonaqueous electrolyte rechargeable battery of the examples 1-3 of a comparison.

[0049]

[Effect of the invention] the positive electrode which contains a positive active material according to this invention -- the positive electrode which comes to apply a mixture to collection **** of positive electrodes, and the negative electrode containing a negative-electrode active material -- the nonaqueous electrolyte rechargeable battery equipped with the negative electrode which comes to apply a mixture to collection **** of negative electrodes, and nonaqueous electrolyte, and the rate especially low to a lithium ion nonaqueous electrolyte rechargeable battery of self-discharge and a high recovery factor are simultaneously realizable

[Translation done.]

AB

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平10-149832

(43)公開日 平成10年(1998) 6 月 2 日

(51)Int.Cl.⁹

識別記号

F I

H 0 1 M 4/58
4/02

H 0 1 M 4/58
4/02

C
D
Z

10/40

10/40

審査請求 未請求 請求項の数 4 F D (全 6 頁)

(21)出願番号

特願平8-326125

(22)出願日

平成 8 年(1996)11月20日

(71)出願人

000002185

ソニー株式会社

東京都品川区北品川 6 丁目 7 番35号

(72)発明者

佐藤 一弥

東京都品川区北品川 6 丁目 7 番35号 ソニ
ー株式会社内

(72)発明者

木村 重男

東京都品川区北品川 6 丁目 7 番35号 ソニ
ー株式会社内

(72)発明者

渡辺 富二彦

東京都品川区北品川 6 丁目 7 番35号 ソニ
ー株式会社内

(74)代理人

弁理士 田治米 登 (外 1 名)

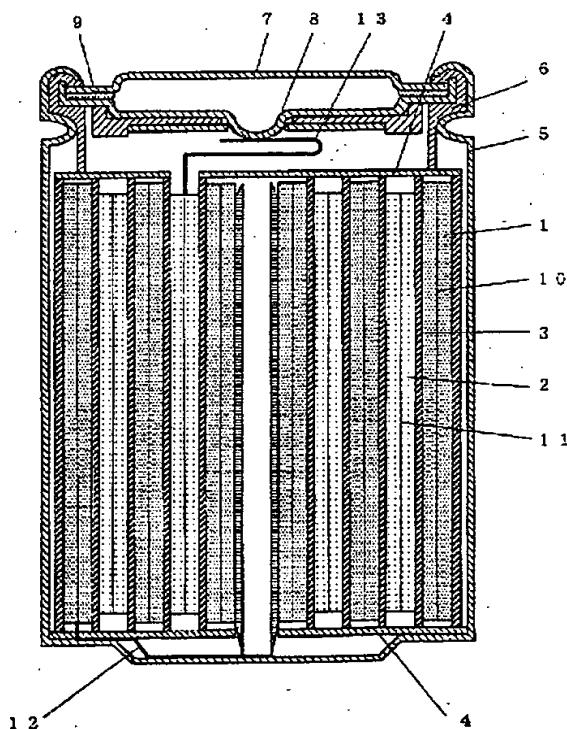
最終頁に続く

(54)【発明の名称】 非水電解液二次電池

(57)【要約】

【課題】 正極活物質を含有する正極合剤を正極集電体に塗布してなる正極と、負極活物質を含有する負極合剤を負極集電体に塗布してなる負極と、非水電解液とを備えた非水電解液二次電池、特に、リチウムイオン非水電解液二次電池に低い自己放電率と高い回復率とを同時に実現できるようにする。

【解決手段】 正極活物質を含有する正極合剤を正極集電体(11)に塗布してなる正極(2)と、負極活物質を含有する負極合剤を負極集電体(10)に塗布してなる負極(1)と、非水電解液とを備えた非水電解液二次電池において、正極活物質として、 $0.20 \sim 0.32 \text{ m}^2/\text{g}$ の比表面積を有し、且つ150ppm以下の水分値を有する粒子を使用する。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 正極活物質を含有する正極合剤を正極集電体に塗布してなる正極と、負極活物質を含有する負極合剤を負極集電体に塗布してなる負極と、非水電解液とを備えた非水電解液二次電池において、正極活物質として、 $0.20 \sim 0.32 \text{ m}^2/\text{g}$ の比表面積を有し、且つ 150 ppm 以下の水分値を有する粒子を使用することを特徴とする非水電解液二次電池。

【請求項2】 正極活物質がリチウム遷移金属酸化物である請求項1記載の非水電解液二次電池。

【請求項3】 リチウム遷移金属酸化物が LiCoO_2 である請求項1又2記載の非水電解液二次電池。

【請求項4】 負極活物質がリチウムイオンをドープ且つ脱ドープし得る炭素材料である請求項1～3のいずれかに記載の非水電解液二次電池。

【発明の詳細な説明】**【0001】**

【発明の属する技術分野】本発明は、非水電解液二次電池に関する。より詳しくは、正極活物質を含有する正極合剤を正極集電体に塗布してなる正極と、負極活物質を含有する負極合剤を負極集電体に塗布してなる負極と、非水電解液とを備えた非水電解液二次電池であって、低い自己放電率と高い回復率とを有する非水電解液二次電池に関する。

【0002】

【従来の技術】近年、電子技術の進歩により電子機器の高性能化、小型化、ポータブル化が進み、これら携帯用電子機器に使用する高エネルギー密度の二次電池電池として、リチウムイオンをドープ且つ脱ドープ可能な炭素材料を負極活物質とし、リチウム遷移金属酸化物を正極活物質として使用するリチウムイオン非水電解液二次電池が知られている。

【0003】このようなリチウムイオン非水電解液二次電池の一般的な形状の一つとして渦巻型電極体を備えた電池が知られており、この渦巻型電池は次のように製造されている。

【0004】まず、リチウム遷移金属酸化物を粉末化し、それを導電材であるカーボンブラックとポリフルオロビニリデン樹脂バインダーとともに均一に混合し、その混合物をN-メチルピロリドンに均一に分散させて正極合剤スラリーを調製する。この正極合剤スラリーを、正極集電体であるアルミニウム箔上に塗布し乾燥することにより正極を作製する。

【0005】次に、リチウムイオンをドープ且つ脱ドープ可能な炭素材料を粉末化し、それをポリフルオロビニリデン樹脂バインダーとともに均一に混合して負極合剤とし、それをN-メチルピロリドンに均一に分散させて負極合剤スラリーを調製する。この負極合剤スラリーを、負極集電体である銅箔上に塗布し乾燥することにより負極を作製する。

【0006】次に、このようにして得られた正極と負極とをセパレータを介して巻き回して渦巻型積層電極体を作製する。得られた電極体を電池缶に収容し、その電池缶の中へ、 LiPF_6 などの電解質を高誘電率溶媒である炭酸プロピレンと低粘度溶媒である炭酸ジエチルとの非水混合溶媒に溶解させた非水電解液を注入し、その後は常法に従って電池を組み立て、最後に電池缶にガスケットを介して電池蓋をかきしめて固定する。これにより、渦巻型の非水電解液二次電池が得られる。

【0007】ところで、正極活物質として使用するリチウム遷移金属酸化物の代表例としては、炭酸リチウムと炭酸コバルトとを0.5モル対1.0モルの比率となるように混合し、ほぼ 900°C で約5時間、空気中で焼成して LiCoO_2 を得、これを市販の粉碎装置を用いて粒度分布を基準に粉碎した粉碎物を挙げることができる。

【0008】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、粒度分布を基準に粉碎した場合には、過度に粉碎してしまうために微粉が多くなり、リチウム遷移金属酸化物の粉碎物の比表面積が過度に増大し、粉碎物の表面活性が高まり、水分吸着量（水分値）が高くなるという問題があった。このような粉碎物を使用して非水電解液二次電池を作製した場合には、二次電池の実用上の目安として電池の自己放電率を10.0%以下とし、同時に回復率を90.0%以上とすることが強く求められているにもかかわらず、自己放電率もしくは回復率又はそれらの両者が所望の範囲を外れてしまうという問題があった。

【0009】本発明は、以上の従来の技術の課題を解決しようとするものであり、正極活物質を含有する正極合剤を正極集電体に塗布してなる正極と、負極活物質を含有する負極合剤を負極集電体に塗布してなる負極と、非水電解液とを備えた非水電解液二次電池、特に、リチウムイオン非水電解液二次電池に低い自己放電率と高い回復率とを同時に実現できるようにすることを目的とする。

【0010】

【課題を解決するための手段】本発明者は、正極活物質として、特定範囲の比表面積と水分値とを有する粒子を使用することにより上述の目的を達成できることを見出し、本発明を完成させるに至った。

【0011】即ち、本発明は、正極活物質を含有する正極合剤を正極集電体に塗布してなる正極と、負極活物質を含有する負極合剤を負極集電体に塗布してなる負極と、非水電解液とを備えた非水電解液二次電池において、正極活物質として、 $0.20 \sim 0.32 \text{ m}^2/\text{g}$ の比表面積を有し、且つ 150 ppm 以下の水分値を有する粒子を使用することを特徴とする非水電解液二次電池を提供する。

【0012】

【発明の実施の形態】以下、本発明を詳細に説明する。

【0013】本発明の非水電解液二次電池においては、正極活物質として、 $0.20 \sim 0.32 \text{ m}^2/\text{g}$ の比表面積と、 150 ppm 以下の水分値とを有する粒子を使用する。これにより、電池の自己放電率を増大させず、しかも回復率を低下させないようにすることができる。なお、比表面積がこの範囲を外れて増大すると、正極活物質の表面活性が大きくなり過ぎて水分吸着反応が増大し、電池の自己放電率が上昇し、また回復率が低下する。

【0014】このような正極活物質を使用する本発明の非水電解液二次電池としては、イオン伝導種としてリチウムイオンを使用するリチウムイオン非水電解液二次電池を好ましく挙げることができる。このリチウムイオン非水電解液二次電池としては、正極活物質としてリチウム遷移金属酸化物を使用し、正極集電体として厚さ $5 \sim 40 \mu\text{m}$ 程度のアルミニウム箔を使用し、また、負極活物質としてリチウムイオンをドーブ且つ脱ドーブし得る炭素材料を使用し、そして負極集電体として厚さ $5 \sim 40 \mu\text{m}$ 程度の銅箔を使用するものを挙げることができる。

【0015】ここで、リチウム含有複合酸化物としては、従来よりリチウムイオン二次電池の正極活物質として用いられているものを使用することができ、特に式(1)

【0016】

【化1】 Li_xMO_2 (1)

(式中、Mは遷移金属、好ましくはCo、Ni及びMnの少なくとも一種であり、 x は $0.05 \leq x \leq 1.10$ を満足させる数である。)で表される化合物を好ましく使用することができる。式中 x の値は、充放電状態により $0.05 \leq x \leq 1.10$ の範囲内で変化する。なかでも、MがCoの場合が好ましい。

【0017】このようなリチウム複合酸化物は、例えばリチウム及び遷移金属のそれぞれの塩、例えば、炭酸塩、硝酸塩、硫酸塩、酸化物、水酸化物、ハロゲン化物等を原料として製造することができる。例えば、所望の組成に応じてリチウム塩原料及び遷移金属塩原料をそれぞれ計量し、十分に混合した後に酸素存在雰囲気下 $600^\circ\text{C} \sim 1000^\circ\text{C}$ の温度範囲で加熱焼成することにより製造することができる。この場合、各成分の混合方法は、特に限定されるものではなく、粉末状の塩類をそのまま乾式の状態では混合してもよく、あるいは粉末状の塩類を水に溶解して水溶液の状態では混合してもよい。

【0018】また、焼成の結果得られた正極活物質の比表面積と水分値とを前述の所定の数値範囲に調整する方法としては、例えば図2に示したような粉碎装置を用い且つ粉碎条件を適宜設定することにより行うことができる。以下に、図2の粉碎装置の作用について説明し、粉碎条件を変化させることにより正極活物質の比表面積と

水分値とが調整可能であることを説明する。

【0019】まず、正極活物質は、スクリーフィーダ(A)により粉碎ローター(F)内部に送られ、高速回転するグライディングディスク(B)とライナー

(C)との間で衝撃剪断作用により粉碎される。粉碎された正極活物質はガイドリング(D)により、高速回転するセパレータ(E)の遠心力と吸引される気流の向心力によって分級作用を受け、微粉はセパレータ(E)を通過して装置外へ搬送され、パルスエア集塵機(図示せず)で捕集される。一方、セパレータで分離された粗粉はガイドリング(D)の内側から粉碎ローター(F)内部に戻り、再度粉碎される。

【0020】このような構成の粉碎装置における粉碎条件(例えば粉碎回転数/分級回転数/活物質供給量/風速)と粉碎物の比表面積及び水分値との関係は以下のようになる。

【0021】(粉碎回転数) 粉碎回転数を上昇させると過粉碎となって比表面積と水分値が増大する。粉碎回転数を下降させると粗粉碎となって比表面積が減少し、水分値も低くなるが、粒径が大きくなりフィルターの通りが悪くなる。

【0022】(分級回転数) 分級回転数を上昇させると、粗粉碎の粒子の粉碎装置内滞留時間が長くなり、結果的に過粉碎となって比表面積と水分値が増大する。分級回転数を下降させると粗粉碎の粒子が通過できるために比表面積が減少し、水分値も低くなるが、粒径が大きくなってフィルターの通りが悪くなる。

【0023】(活物質供給量) 活物質供給量を増加させると粉碎処理量に対して供給量が過剰となり、粉碎されにくくなって粗粉碎となり比表面積が減少し、水分値も低くなるが、粒径が大きくなってフィルターの通りが悪くなる。活物質供給量を減少させると、粉碎処理量に余裕が生じ、結果的に過粉碎となって比表面積と水分値が増大する。

【0024】(風速) 風速を上昇させると、活物質の粉碎装置内の滞留時間が短くなり、粗粉碎となり比表面積が減少し、水分値も低くなるが、粒径が大きくなってフィルターの通りが悪くなる。風速を下降させると、活物質の粉碎装置内の滞留時間が長くなり、過粉碎となって比表面積と水分値が増大する。

【0025】以上、説明したように粉碎条件を調整することにより活物質の比表面積と水分値とを調整することが可能となる。

【0026】本発明の非水電解液二次電池の正極は、以上説明したような正極活物質(例えば、リチウム遷移金属酸化物)を粉末化し、それを導電材(例えばカーボンブラック等)とフッ素系バインダー(例えばポリフルオロビニリデン樹脂)とともに均一に混合し、その混合物をN-メチルピロリドンに均一に分散させて正極合剤スラリーを調製し、この正極合剤スラリーを正極集電体

(例えば、アルミニウム箔等)上に塗布し乾燥することにより作製することができる。

【0027】一方、リチウムイオンをドーブ且つ脱ドーブし得る炭素材料(負極活物質)としては、2000℃以下の比較的低い温度で焼成して得られる低結晶性炭素材料や、結晶化しやすい原料を3000℃近くの高温で処理した高結晶性炭素材料等を好ましく使用することができる。例えば、熱分解炭素類、コークス類(ピッチコークス、ニードルコークス、石油コークス等)、人造黒鉛類、天然黒鉛類、ガラス状炭素類、有機高分子化合物焼成体(フラン樹脂等を適当な温度で焼成し炭素化したもの)、炭素繊維、活性炭などを使用することができる。中でも、(002)面の面間隔が3.70オングストローム以上、真密度が1.70g/cc未満、且つ空気気流中における示差熱分析で700℃以上に発熱ピークを持たない低結晶性炭素材料や、負極合剤充填性の高い真比重が2.10g/cc以上の高結晶性炭素材料を好ましく使用することができる。

【0028】本発明の非水電解液二次電池の負極は、以上説明したような負極活物質(例えば、リチウムイオンをドーブ・脱ドーブ可能な炭素材料)を粉末化し、それを導電材(例えばカーボンブラック等)とフッ素系バインダー(例えばポリフルオロビニリデン樹脂)とともに均一に混合し、その混合物をN-メチルピロリドンに均一分散させて負極合剤スラリーを調製し、この負極合剤スラリーを負極集電体(例えば、銅箔等)上に塗布し乾燥することにより作製することができる。

【0029】本発明の非水電解液二次電池において使用する非水電解液の非水溶媒としては、従来より種々の非水電解液二次電池において使用されている非水溶媒を好ましく使用することができる。例えば、リチウムイオン非水電解液二次電池の場合には、高誘電率溶媒である炭酸プロピレン、炭酸エチレン、炭酸ブチレン、γ-ブチロラクトン等や、低粘度溶媒である1,2-ジメトキシエタン、2-メチルテトラヒドロフラン、炭酸ジメチル、炭酸メチルエチル、炭酸ジエチル等を使用することができる。

【0030】以上のような非水溶媒に溶解させて非水電解液を調製する際に使用する電解質としては、一般に、伝導イオン種により異なるが、伝導イオン種がリチウムイオンである場合には LiClO_4 、 LiAsF_6 、 LiPF_6 、 LiBF_4 、 LiCl 、 LiBr 、 $\text{CH}_3\text{SO}_3\text{Li}$ 、 $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{Li}$ 等を好ましく使用することができる。これらは単独でも2種類以上を混合しても用いることができる。

【0031】本発明の非水電解液二次電池のセパレータ、電池缶、PTC素子等の他の構成については、従来のリチウムイオン非水電解液二次電池などと同様とすることができる。

【0032】本発明の非水電解液二次電池の電池形状については特に限定されず、必要に応じて円筒型形状、角型形状、コイン型形状、ボタン型形状等の種々の形状とすることができる。

【0033】

【実施例】以下、本発明の非水電解液二次電池を実施例により具体的に説明する。

【0034】実施例1~4及び比較例1~3

図1に示す電池の断面図を参照しながら具体的に説明する。

【0035】(負極(1)の作製)石油ピッチに酸素を含む官能基を10~20%導入(酸素架橋)した後、不活性ガス中1000℃で焼成することにより、ガラス状炭素材料に近い性質の難黒鉛化炭素材料{(002)面の面間隔=3.76オングストローム(X線回折測定による);真比重=1.58}を得た。

【0036】次に、得られた炭素材料を平均粒径10μmの粉末に粉砕した。この粉末89.5重量部と結着材としてポリフッ化ビニリデン10重量部とを混合し、この混合物にN-メチル-2-ピロリドンを加えてスラリーとし、更にアルミニウム系カップリング剤としてアルキルアセトアセートアルミニウムジイソプロレート(アルミキレートM、川研ファインケミカル社製)0.5重量部を加え、均一に混合することにより負極合剤スラリーを調製した。

【0037】そして、このスラリーを負極集電体(10)である10μm厚の銅箔の両面に塗布し、乾燥後ロールプレス機で圧縮成型を行うことにより帯状の負極(1)を作製した。

【0038】(正極(2)の作製)まず、炭酸リチウムと炭酸コバルトとを0.5モル対1.0モルの比率となるように混合し、900℃で5時間、空気中で焼成することにより LiCoO_2 を得た。

【0039】得られた LiCoO_2 を、表1に示した粉砕条件(粉砕回転数rpm/分級回転数rpm/活物質供給量rpm)で図2に示したような粉砕装置に投入し、風速40m/sで粉砕し、表1に示した比表面積と水分値とを有する正極活物質粉体を得た。

【0040】

【表1】

	粉砕 回転数(rpm)	分級 回転数(rpm)	活物質 供給量(rpm)	水分値 (ppm)	比表面積 (m^2/g)
実施例					
1	1800	900	10.5	142	0.283

2	1500	900	10.5	137	0.283
3	1800	900	20.4	145	0.255
4	2100	700	20.4	80	0.210
比較例					
1	2700	900	20.4	225	0.312
2	2700	900	10.5	205	0.398
3	1800	1000	20.4	147	0.3331

【0041】次に、得られた正極活物質粉体 (LiCoO_2) 91重量部と、導電材としてグラファイト6重量部と、結着材としてポリフッ化ビニリデン3重量部とを混合し、この混合物にN-メチル-2-ピロリドンを加えてスラリーとし、更にアルミニウム系カップリング剤としてアルキルアセトアセテートアルミニウムジイソプロレート (アルミキレートM、川研ファインケミカル社製) 0.5重量部を加え、均一に混合することにより正極合剤スラリーを調製した。

【0042】次に、このスラリーを正極集電体 (11) である20 μm 厚のアルミニウム箔の両面に均一に塗布し、乾燥後ロールプレス機で圧縮成型を行うことにより帯状の正極 (2) を得た。

【0043】(非水電解液二次電池の作製) 以上のように作製した帯状の負極 (1) と正極 (2) と、厚さが25 μm の微多孔性ポリエチレンフィルムからなるセパレータ (3) とを順に積層してセンターピンの回りに多数巻回することにより、ニッケルメッキを施した鉄製の電池缶 (5) (外径13.8mm、高さ51.8mm) に適切に収まるような大きさの渦巻式電極体を作製した。

【0044】次に、この渦巻式電極体を電池缶 (5) に収納し、その渦巻式電極体上下両面に絶縁板 (4) を配

置し、そして正極 (2) 及び負極 (1) のそれぞれの集電を行うために、アルミニウムからなる正極リード (13) を正極集電体 (11) から導出して電流遮断装置としてのPTC素子 (9) を備えた安全弁装置 (8) を介して電池蓋 (7) に接続した。また、ニッケルからなる負極リード (12) を負極集電体 (10) から導出して電池缶 (5) に熔接した。

【0045】次に、電池缶 (5) の中に、炭酸プロピレン50容量%と炭酸ジエチル50容量%とからなる混合非水溶媒に、 LiPF_6 を1モル/リットルの濃度で溶解させた非水電解液を注入した。そして、アスファルトを塗布したガスケット (6) を介して電池蓋 (7) と電池缶 (5) とをかしめることによりこれらを固定した。こうして、図1に示すような直径13.8mmで高さ50mmの円筒型非水電解液二次電池を作製した。

【0046】(電池性能の評価) このようにして作製した実施例1～4及び比較例1～3の円筒型非水電解液二次電池について、自己放電率と回復率とを試験し、その結果を表2に示した。

【0047】

【表2】

	水分値 (ppm)	比表面積 (m^2/g)	自己放電率 (%)	回復率 (%)
実施例				
1	142	0.283	8.4	93.4
2	137	0.283	9.1	92.0
3	145	0.255	8.8	92.5
4	80	0.210	9.2	92.8
比較例				
1	225	0.312	12.0	89.9
2	205	0.398	13.9	90.7
3	147	0.3331	11.0	90.6

【0048】表2の結果から、正極活物質が0.20～0.32 m^2/g の比表面積と150ppm以下の水分値とを有する実施例1～4の非水電解液二次電池は、比較例1～3の非水電解液二次電池に比べて自己放電率が低く、回復率が高いことがわかる。

【0049】

【発明の効果】本発明によれば、正極活物質を含有する正極合剤を正極集電体に塗布してなる正極と、負極活物質を含有する負極合剤を負極集電体に塗布してなる負極

と、非水電解液とを備えた非水電解液二次電池、特に、リチウムイオン非水電解液二次電池に低い自己放電率と高い回復率とを同時に実現できる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の非水電解液二次電池の断面図である。

【図2】粉碎装置の概略端面図である。

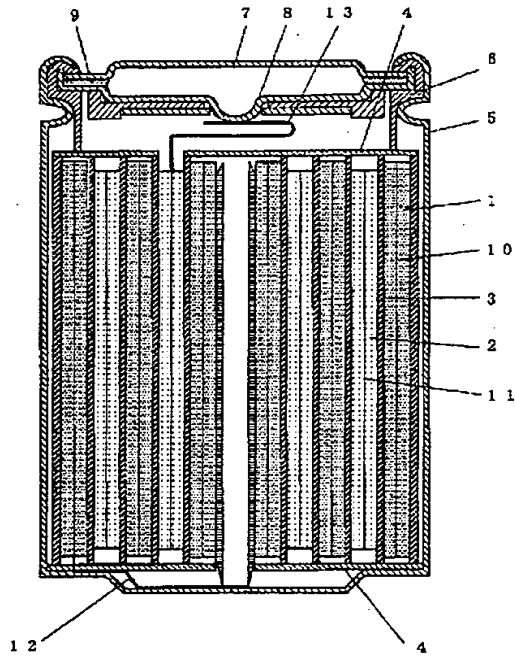
【符号の説明】

1 負極、2 正極、3 セパレータ、4 絶縁板、5 電池缶、6 ガスケット、7 電池蓋、

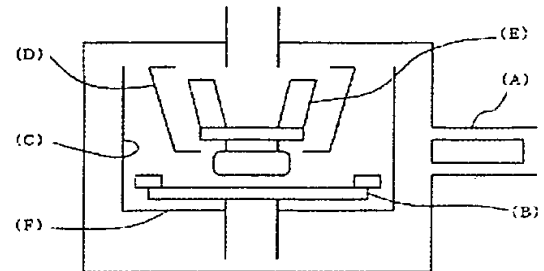
8 安全弁装置、 9 PTC素子、10 負極集電
 体、 11 正極集電体、 12 負極リード、13 正極リード

正極リード

【図1】



【図2】



フロントページの続き

(72)発明者 石崎 晴朗
 東京都品川区北品川6丁目7番35号 ソニ
 ー株式会社内

(72)発明者 菊池 健晴
 東京都品川区北品川6丁目7番35号 ソニ
 ー株式会社内
 (72)発明者 小幡 重春
 東京都品川区北品川6丁目7番35号 ソニ
 ー株式会社内